

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 17 May 2001 (17.05.01)	Applicant's or agent's file reference NAE19990149PC
International application No. PCT/EP00/08278	Priority date (day/month/year) 24 August 1999 (24.08.99)
International filing date (day/month/year) 24 August 2000 (24.08.00)	
Applicant PÜTTER, Hermann et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

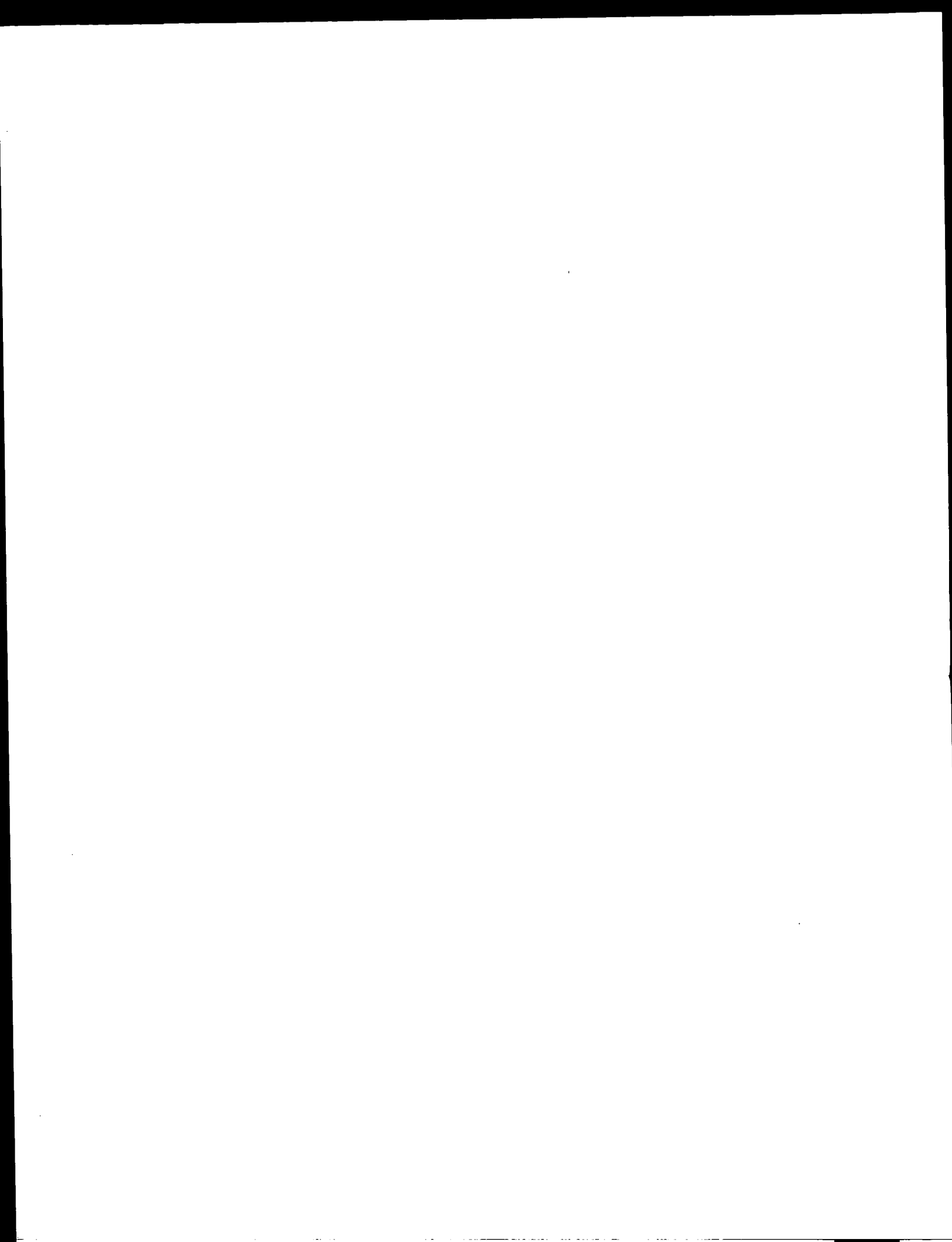
☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
 14 March 2001 (14.03.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Juan Cruz Telephone No.: (41-22) 338.83.38
--	--



**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AM DEM GEBIET DES PATENTWESSENS**

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts NAE19990149PC	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/08278	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 24/08/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 24/08/1999
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 2 Blätter.



Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.



Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das



in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.



zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.



Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ **Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen** (siehe Feld I).

3. ☐ **Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung** (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____



wie vom Anmelder vorgeschlagen



weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.



weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.



keine der Abb.



15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

P 00/08278

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 - C25C3/02 C25C7/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C25C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 32 03 515 A (MAX PLANCK GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN E.V.) 4. August 1983 (1983-08-04) Seite 1 -Seite 3; Ansprüche 1,7-10 Seite 7, Zeile 28 -Seite 9, Zeile 9 ---	1
A	EP 0 835 951 A (NGK SPARK PLUG CO.,LTD) 15. April 1998 (1998-04-15) Spalte 19 -Spalte 26; Ansprüche 1-33 -----	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Dezember 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

20/12/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Groseiller, P



13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/JP 00/08278

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3203515	A	04-08-1983	NONE	
EP 835951	A	15-04-1998	JP 10102270 A	21-04-1998
			JP 10102271 A	21-04-1998
			JP 10102272 A	21-04-1998
			US 5951843 A	14-09-1999



1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference NAE19990149PC	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/08278	International filing date (day/month/year) 24 August 2000 (24.08.00)	Priority date (day/month/year) 24 August 1999 (24.08.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C25C 3/02		
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

RECEIVED
MAY 02 2002
TC 1700

Date of submission of the demand 14 March 2001 (14.03.01)	Date of completion of this report 12 October 2001 (12.10.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/08278

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-13, as originally filed,
 pages _____, filed with the demand,
 pages _____, filed with the letter of _____,
 pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. 1-11, as originally filed,
 Nos. _____, as amended under Article 19,
 Nos. _____, filed with the demand,
 Nos. _____, filed with the letter of _____,
 Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
 sheets/fig _____, filed with the demand,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 00/08278

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-9	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

1. The subject matter of the present claims is considered to be novel only on a purely formal basis because of the "other" ion-conducting layer.

2. However, the supposed invention does not follow from the wording of Claim 1.

Consequently, the electrolysis cell according to Claim 1 involves "another" ion-conducting layer not defined in detail that is in contact with one or with the other or even with both surfaces of a solid electrolyte that is not defined.

The composition, the function and the arrangement of the "other" layer are therefore uncertain.

In this connection, the applicant should note that the subject matter of a claim has to be clear per se and should not be interpreted in the light of the description.

3. Claim 1 is worded broadly in such a manner that it does not contain features that might justify recognition of an inventive step, especially since ion-conducting composite electrolytes made from, for

example, NASICON ceramics for use in electrochemical cells are known from, for example, DE-A-32 035 15 (page 7, line 31 to page 8, line 9).

Dependent Claims 2 to 8 do not relate to features that meet the requirements of inventive step either.

4. In view of item 2, method Claim 9 that refers to Claim 1 directly and method Claims 10 and 11 cannot be said to involve an inventive step.
5. However, subject matter that might be considered novel and inventive in principle would be a method as shown in the description (e.g. page 3, lines 24 to 29) but with the proviso that the electrolysis cell is clearly defined (item 2).

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

Absender: MIT DER INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN
PRÜFUNG BEAUFTRAGTE BEHÖRDE

10/009 369 19. Okt. 2001

Patent- u. Rechtsanwälte
Galileiplatz 1, München
Frist
Bear.
PCT 4

An:

ISENBRUCK, BARDEHLE, ALTENBURG, THEO
DOR
Theodor-Heuss-Anlage 12
D-68165 Mannheim
ALLEMAGNE

Patent- u. Rechtsanwälte
Mannheim

15. OKT. 2001

Frist:
Bear.:

MITTEILUNG ÜBER DIE ÜBERSENDUNG
DES INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN
PRÜFUNGSBERICHTS
(Regel 71.1 PCT)

Absendedatum
(Tag/Monat/Jahr) 12.10.2001

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts
NAE19990149PC

WICHTIGE MITTEILUNG

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP00/08278

Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr)
24/08/2000

Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)
24/08/1999

Anmelder
BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.

1. Dem Anmelder wird mitgeteilt, daß ihm die mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde hiermit den zu der internationalen Anmeldung erstellten internationalen vorläufigen Prüfungsbericht, gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen, übermittelt.
2. Eine Kopie des Berichts wird - gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen - dem Internationalen Büro zur Weiterleitung an alle ausgewählten Ämter übermittelt.
3. Auf Wunsch eines ausgewählten Amtes wird das Internationale Büro eine Übersetzung des Berichts (jedoch nicht der Anlagen) ins Englische anfertigen und diesem Amt übermitteln.

4. ERINNERUNG

Zum Eintritt in die nationale Phase hat der Anmelder vor jedem ausgewählten Amt innerhalb von 30 Monaten ab dem Prioritätsdatum (oder in manchen Ämtern noch später) bestimmte Handlungen (Einreichung von Übersetzungen und Entrichtung nationaler Gebühren) vorzunehmen (Artikel 39 (1)) (siehe auch die durch das Internationale Büro im Formblatt PCT/IB/301 übermittelte Information).

Ist einem ausgewählten Amt eine Übersetzung der internationalen Anmeldung zu übermitteln, so muß diese Übersetzung auch Übersetzungen aller Anlagen zum internationalen vorläufigen Prüfungsbericht enthalten. Es ist Aufgabe des Anmelders, solche Übersetzungen anzufertigen und den betroffenen ausgewählten Ämtern direkt zuzuleiten.

Weitere Einzelheiten zu den maßgebenden Fristen und Erfordernissen der ausgewählten Ämter sind Band II des PCT-Leitfadens für Anmelder zu entnehmen.

Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde



Europäisches Patentamt
D-80298 München
Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d
Fax: +49 89 2399 - 4465

Bevollmächtigter Bediensteter

Myers, J

Tel. +49 89 2399-8111





VERTRAG ÜBER INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts NAE19990149PC	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/08278	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 24/08/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 24/08/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C25C3/02		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
 - ☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 14/03/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 12.10.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Del Piero, G Tel. Nr. +49 89 2399 8579 



I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-13 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-11 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:



INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/08278

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-9
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	1-9
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-9
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt



V.

1. Der Gegenstand der vorliegenden Ansprüche wird aufgrund der "weiteren" ionenleitenden Schicht nur rein formal als neu angesehen.

2. Jedoch geht die vermeintliche Erfindung aus dem Wortlaut von Anspruch 1 nicht klar hervor.

So faßt die Elektrolysezelle gemäß Anspruch 1 eine "weitere", nicht näher spezifizierte ionenleitende Schicht um, die in Kontakt mit einer oder mit der anderen oder auch mit beiden Oberflächen eines auch nicht spezifizierten Festelektrolyten steht.

Daher bleiben die Zusammensetzung, die Funktion und die Anordnung der "weiteren" Schicht unbestimmt.

Es wird in diesem Zusammenhang darauf aufmerksam gemacht, daß der Gegenstand eines Anspruchs an sich klar sein muß und nicht im Lichte der Beschreibung ausgelegt werden sollte.

3. Anspruch 1 ist derart breit formuliert, daß er keine Merkmale enthält, die die Anerkennung einer erfinderischen Tätigkeit rechtfertigen könnten, zumal ionenleitende Verbundelektrolyte aus z.B. NASICON-Keramik zum Einstaz in elektrochemischen Zellen z.B. aus DE-A-32 03515 (S.7, Z.31 bis S.8, Z.9) bekannt sind.

Die abhängigen Ansprüche 2 bis 8 sind ebenfalls nicht auf Merkmale gerichtet, die die Erfordernisse einer erfinderischen Tätigkeit erfüllen.

4. Im Hinblick auf Punkt 2. kann auch dem Verfahrensanspruch 9, der sich direkt auf Anspruch 1 bezieht, und den Verfahrensansprüchen 10 und 11 keine erfinderische Tätigkeit anerkannt werden.



5. Was jedoch im Prinzip als neu und erfinderisch angesehen werden könnte wäre ein Verfahren wie es aus der Beschreibung hervorgeht (z.B. S.3, Z.24-29), jedoch mit der Voraussetzung, daß die Elektrolysezelle klar definiert wird (siehe Punkt 2.).

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT



(Artikel 36 und Regel 70 PCT)



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts NAE19990149PC	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/08278	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 24/08/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 24/08/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C25C3/02		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).
Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

- Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:
 - ☒ Grundlage des Berichts
 - ☐ Priorität
 - ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
 - ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
 - ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
 - ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
 - ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
 - ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 14/03/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 12.10.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Del Piero, G Tel. Nr. +49 89 2399 8579 



I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17):* **Beschreibung, Seiten:**

1-13 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-11 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:



INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/08278

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche 1-9
	Nein: Ansprüche
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche
	Nein: Ansprüche 1-9
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche 1-9
	Nein: Ansprüche

2. Unterlagen und Erklärungen siehe Beiblatt



V.

1. Der Gegenstand der vorliegenden Ansprüche wird aufgrund der "weiteren" ionenleitenden Schicht nur rein formal als neu angesehen.

2. Jedoch geht die vermeintliche Erfindung aus dem Wortlaut von Anspruch 1 nicht klar hervor.

So faßt die Elektrolysezelle gemäß Anspruch 1 eine "weitere", nicht näher spezifizierte ionenleitende Schicht um, die in Kontakt mit einer oder mit der anderen oder auch mit beiden Oberflächen eines auch nicht spezifizierten Festelektrolyten steht.

Daher bleiben die Zusammensetzung, die Funktion und die Anordnung der "weiteren" Schicht unbestimmt.

Es wird in diesem Zusammenhang darauf aufmerksam gemacht, daß der Gegenstand eines Anspruchs an sich klar sein muß und nicht im Lichte der Beschreibung ausgelegt werden sollte.

3. Anspruch 1 ist derart breit formuliert, daß er keine Merkmale enthält, die die Anerkennung einer erfinderischen Tätigkeit rechtfertigen könnten, zumal ionenleitende Verbundelektrolyte aus z.B. NASICON-Keramik zum Einstaz in elektrochemischen Zellen z.B. aus DE-A-32 03515 (S.7, Z.31 bis S.8, Z.9) bekannt sind.

Die abhängigen Ansprüche 2 bis 8 sind ebenfalls nicht auf Merkmale gerichtet, die die Erfordernisse einer erfinderischen Tätigkeit erfüllen.

4. Im Hinblick auf Punkt 2. kann auch dem Verfahrensanspruch 9, der sich direkt auf Anspruch 1 bezieht, und den Verfahrensansprüchen 10 und 11 keine erfinderische Tätigkeit anerkannt werden.



5. Was jedoch im Prinzip als neu und erfinderisch angesehen werden könnte wäre ein Verfahren wie es aus der Beschreibung hervorgeht (z.B. S.3, Z.24-29), jedoch mit der Voraussetzung, daß die Elektrolysezelle klar definiert wird (siehe Punkt 2.).



93.916

U.6 0050/50603/SB

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. März 2001 (01.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/14616 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C25C 3/02, 7/04

(DE). SCHLÄFER, Dieter [DE/DE]; Lorsche Strasse
27, D-67071 Ludwigshafen (DE). GUTH, Josef [DE/DE];
Erpolzheimer Strasse 24, D-67251 Freinsheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/08278

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. August 2000 (24.08.2000)

(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg,
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-An-
lage 12, D-68165 Mannheim (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (national): CN, JP, KR, RU, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 40 069.5 24. August 1999 (24.08.1999) DE

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
D-67056 Ludwigshafen (DE).

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PÜTTER, Hermann
[DE/DE]; Haardt Strasse 1a, D-67433 Neustadt (DE).
HUBER, Günther [DE/DE]; Otgartstrasse 33, D-67071
Ludwigshafen (DE). SCHIERLE-ARNDT, Kerstin
[DE/DE]; Strahlenburgstrasse 27, D-68219 Mannheim

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR ELECTROCHEMICALLY PRODUCING AN ALKALI METAL FROM AN AQUEOUS SOLUTION

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ELEKTROCHEMISCHEN HERSTELLUNG EINES ALKALIMETALLS AUS WÄSS-
RIGER LÖSUNG

(57) Abstract: The invention relates to an electrolytic cell which comprises an anode compartment containing an aqueous solution
of at least one alkali metal salt, and which comprises a cathode compartment and a solid electrolyte by means of which the anode
compartment and the cathode compartment are separated from one another. The invention is characterized in that the portion of
the surface of the solid electrolyte which is in contact with the anode compartment and/or the portion of the surface of the solid
electrolyte which is in contact with the cathode department have/has at least one additional ion-conducting layer.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Elektrolysezelle, umfassend ein Anodenkompartiment, das eine wässrige Lö-
sung mindestens eines Alkalimetallsalzes umfaßt, ein Kathodenkompartiment und einen Festelektrolyten, durch den das Anoden-
kompartiment und das Kathodenkompartiment voneinander separiert werden, dadurch gekennzeichnet, daß der Teil der Oberfläche
des Festelektrolyten, der mit dem Anodenkompartiment oder/und der Teil der Oberfläche des Festelektrolyten, der mit dem Katho-
denkompartiment in Kontakt steht, mindestens eine weitere ionenleitende Schicht aufweist.

WO 01/14616 A1





5 **Verfahren zur elektrochemischen Herstellung eines**
 Alkalimetalls aus wäßriger Lösung

10 Die vorliegende Erfindung betrifft ein elektrochemisches Verfahren zur Gewinnung von Alkalimetallen aus wäßriger Lösung durch einen elektrochemischen Prozeß, sowie eine Elektrolysezelle zur Durchführung dieses Verfahrens. Weiterhin betrifft die Erfindung ein elektrochemisches Verfahren zum Recycling von Alkalimetallen aus wäßriger Lösung.

15 Der Begriff „Alkalimetall“, wie er im Rahmen dieser Erfindung verwendet wird, bezeichnet Lithium, Natrium und Kalium.

Lithium ist eine wichtige anorganische Grundchemikalie und wird in einer Reihe von Anwendungen eingesetzt. So wird es zur Darstellung von Organolithiumverbindungen, als Legierungszusatz zu Aluminium oder Magnesium und für Lithiumbatterien verwendet.

20 Technisch wird Lithium durch Schmelzflußelektrolyse eines eutektischen Gemischs von Lithiumchlorid und Kaliumchlorid bei 400 bis 460 °C hergestellt. (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, 1998 Electronic Release). Dieser Prozeß hat einen hohen Energieverbrauch (28-32 kWh/kg Li). Außerdem hat das Verfahren den gravierenden Nachteil, daß nur wasserfreies Lithiumchlorid eingesetzt

25 werden kann. Das primär als wäßrige Lösung vorliegende Lithiumchlorid muß deshalb in einem energieaufwendigen Verfahren zum wasserfreien Feststoff aufgearbeitet werden. Da Lithiumchlorid hygroskopisch ist, erfordert die Trocknung und Handhabungen einen besonderen Aufwand.

30 Bei der Durchführung lithiumorganischer Reaktionen fallen häufig wäßrige Lithiumsalzlösungen an. Durch den steigenden Verbrauch an Lithiumbatterien fallen auch dort lithiumhaltige Abfälle an. Auch diese können in wäßrige Lithiumlösungen überführt werden. Da Lithium auch in Form seiner Salze sehr teuer ist, ist ein Recycling von Lithium interessant.

35

US 4,156,635 und J. F. Cooper et al., Proc. Electrochem. So. 1995, Seiten 95-11, 280-290, beschreiben ein Verfahren zur elektrochemischen Herstellung von Lithium aus einer

wäßrigen Lithiumsalzlösung mit einer Lithium-Amalgam-Elektrode. Dabei wird eine Lithiumlösung, insbesondere eine Lithiumhydroxidlösung unter Verwendung einer Amalgamkathode elektrolysiert. Es bildet sich dabei Lithium-amalgam, das in einer zweiten Elektrolysezelle anodisch geschaltet ist. Lithiumkathode und Amalgamanode sind
5 dabei mit Hilfe von Bornitridichtungen getrennt. In dieser zweiten Elektrolysezelle dient eine 2 cm-Salzschnmelze von zwei Alkalimetalliodiden als Elektrolyt (bevorzugt LiI und CsI bzw. LiI und KI), während kathodisch Lithiummetall abgeschieden wird. Die Stromdichte liegt dabei zwischen 1 und 4 kA/m², ohne daß eine Stofftransportlimitierung auftritt. Bei der Gewinnung des Lithiums aus dem Amalgam nach diesem Verfahren wird
10 nur eine Stromausbeute von 81 bis 87 % erreicht. Ein besonders schwerwiegendes Problem ist, daß das gewonnene Lithium mit Quecksilber kontaminiert ist, da das Quecksilber durch den Elektrolyten diffundieren kann.

Natrium ist ein wichtiges anorganisches Grundprodukt, das beispielsweise für die
15 Herstellung von Natriumamid, Natriumalkoholaten und Natriumborhydrid verwendet wird. Es wird technisch nach dem Downs-Prozeß durch Elektrolyse von geschmolzenem Kochsalz gewonnen. Dieser Prozeß weist einen hohen Energieverbrauch von ≥ 10 kWh/kg Natrium auf (Büchner et al., Industrielle Anorganische Chemie, 2. Auflage, Verlag Chemie, Seiten 228 ff.). Weiterhin hat das Verfahren den gravierenden Nachteil, daß die
20 Elektrolysezellen beim Abschalten durch das Erstarren der Salzschnmelze zerstört werden. Ferner hat das nach dem Downs-Prozeß gewonnene Natriummetall den Nachteil, daß es prozeßbedingt mit Calcium verunreinigt ist, dessen Restgehalt durch nachträgliche Reinigungsschritte nur vermindert, aber niemals völlig beseitigt werden kann.

25 Kalium ist ebenfalls ein wichtiges anorganisches Grundprodukt, das beispielsweise für die Herstellung von Kaliumalkoholaten, Kaliumamiden und Kaliumlegierungen verwendet wird. Heute wird es technisch vor allem durch Reduktion von Kaliumchlorid mit Natrium gewonnen. Dabei entsteht zunächst NaK, das im Anschluß fraktioniert destilliert wird. Eine gute Ausbeute wird dadurch erreicht, daß ständig Kaliumdampf aus der
30 Reaktionszone abgezogen wird, wodurch das Gleichgewicht der Reaktion auf die Kaliumseite verschoben wird (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6. Auflage 1998, Electronic Release). Nachteilig ist, daß das Verfahren bei hohen Temperaturen (870 °C) arbeitet. Außerdem enthält das entstehende Kalium etwa 1 % Natrium als Verunreinigung und muß daher noch durch eine weitere Rektifikation aufgereinigt werden.
35 Der größte Nachteil ist, daß das eingesetzte Natrium teuer ist. Dies liegt daran, daß Natrium technisch nach dem Downs-Prozeß durch Elektrolyse von geschmolzenem

Kochsalz gewonnen wird, wobei ein Energieaufwand von mindestens 10 kWh/kg Natrium nötig ist. Dies entspricht etwa 5,3 kWh/kg Kalium (bei 100 % Ausbeute).

Die GB 1,155,927 beschreibt ein Verfahren, bei dem unter Einsatz eines festen Natriumionenleiters, wie z. B. β - Al_2O_3 , mit Amalgam als Anode und Natrium als Kathode auf elektrochemischem Wege Natriummetall aus Natriumamalgam gewonnen werden kann. Die Ausführung des in GB 1,155,927 beschriebenen Verfahrens führt aber nicht zu den dort beschriebenen Ergebnissen hinsichtlich Natriumumsatz, Produktreinheit und Stromdichte. Ferner verhält sich das dort beschriebene System im Verlauf weniger Tage instabil, wenn der beanspruchte Temperaturbereich eingehalten wird.

Elektrolysezellen, die in einem elektrochemischen Verfahren zur Herstellung von Alkalimetall verwendet werden und einen festen Ionenleiter aufweisen, sind häufig nicht geeignet, über lange Zeit hinweg im Permanentbetrieb zu arbeiten. Ein Grund hierfür ist die mechanische Instabilität des festen Ionenleiters, die nach einer gewissen Betriebsdauer eintritt.

Es bestand deshalb die Aufgabe, ein Verfahren zu entwickeln, das die oben beschriebenen Nachteile (hoher Energieverbrauch, Calciumgehalt des Natriums, hohe Temperatur, usw.) nicht aufweist. Eine weitere Aufgabe lag in der Bereitstellung einer für die Durchführung dieser Verfahren geeigneten Elektrolysezelle. Darüber hinaus bestand die Aufgabe, ein Verfahren zu finden, das das Recycling von Alkalimetallen aus wäßrigen Alkalimetallabfällen, insbesondere Lithium aus wäßrigen Lithiumabfällen, möglich macht.

Demgemäß wurde ein Verfahren gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man in einer erfindungsgemäßen Elektrolysezelle mit festem Ionenleiter eine Elektrolyse durchführt. Dabei trennt der Ionenleiter die Elektrolysezelle in zwei Teile. Im einen Teil befindet sich das flüssige Alkalimetall, das als Kathode geschaltet ist. Im anderen Teil befindet sich eine wäßrige Salzlösung eben dieses Alkalimetalls, die mit einer Anode in Kontakt steht. Als Anode können beliebige handelsübliche Anodenmaterialien eingesetzt werden

30

Häufig sind solche Alkalimetallionenleiter nicht gegen Wasser und/oder gegen Alkalimetalle stabil, so daß während des Versuchs bereits nach kurzer Zeit der Alkalimetallionenleiter zerstört wird. Bei dieser Zerstörung kann es entweder zum mechanischen Versagen des Ionenleiters oder zum Verlust der Leitfähigkeit des Ionenleiters kommen. Somit ist es ein weiteres Ziel der Erfindung, die Ionenleiter über längere Standzeiten stabil zu halten. Die Standzeit der Ionenleiter kann stark erhöht

35

werden, indem man eine ionenleitende Schutzschicht auf die entsprechende Seite des Ionenleiters aufbringt.

5 Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch eine Elektrolysezelle, umfassend ein Anodenkompartiment, das eine wäßrige Lösung mindestens eines Alkalimetallsalzes umfaßt, ein Kathodenkompartiment und einen Festelektrolyten, durch den das Anodenkompartiment und das Kathodenkompartiment voneinander separiert werden, die dadurch gekennzeichnet ist, daß der Teil der Oberfläche des Festelektrolyten, der mit dem Anodenkompartiment oder/und der Teil der Oberfläche des Festelektrolyten, der mit dem Kathodenkompartiment in Kontakt steht, mindestens eine weitere ionenleitende Schicht aufweist.

15 Ebenso betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung eines Alkalimetalls aus einer wäßrigen Lösung, umfassend mindestens ein Salz dieses Alkalimetalls, unter Verwendung dieser Elektrolysezelle.

20 Bezüglich der wäßrigen Alkalimetallsalzlösung im Anodenkompartiment bestehen im allgemeinen keine Einschränkungen, und alle geeigneten Alkalimetallsalzlösungen können verwendet werden. Neben reinen wäßrigen Lösungen können auch Gemische mit wassermischbaren organischen Lösungsmitteln eingesetzt werden, solange die organischen Lösungsmittel unter den Reaktionsbedingungen stabil sind. Beispiele derartiger Lösungsmittel sind Alkohole, wie z. B. Methanol und Ethanol, sowie Carbonate, wie z. B. Propylen- oder Ethylencarbonat.

25 Was die Geometrie und die Bauart des Anodenkompartiments betrifft, existieren ebenfalls keine Beschränkungen, solange gewährleistet ist, daß die Wände des Anodenraumes gegenüber der Anodenlösung stabil sind und ein so großer Teil der Oberfläche des Festelektrolyten mit dem Anodenkompartiment in Kontakt steht, daß das Verfahren zur Herstellung des Alkalimetalls durchgeführt werden kann.

30 Dabei wird im allgemeinen das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, daß die wäßrige alkalische Metallsalzlösung im Anodenkompartiment in Bewegung ist und die Anode in die wäßrige Lösung eintaucht. Das Bewegen der Lösung kann dabei durch beliebige Mittel hervorgerufen werden, wobei ein Rühren mit einer Rührereinrichtung oder Umpumpen bevorzugt ist.

35

Als Anode, die in die wäßrige Lösung eintaucht, kann jedes handelsübliche Anodenmaterial verwendet werden. Als Anodenmaterialien eignen sich beispielsweise Edelmetalle wie Platin oder Metalloxide auf Titan oder Mischoxide des Typs RuO_xTiO_x , sowie Graphit, Kohleelektroden und Bleidioxide.

5

Der Anoden- und der Kathodenraum der erfindungsgemäßen Elektrolysezelle sind durch einen heliumdichten Alkalimetallionen leitenden Festelektrolyten voneinander getrennt.

Dabei erfüllen die Ionenleiter vorzugsweise folgende Bedingungen:

10

1. Die Ionenleiter zeigen eine gute Alkalimetallionenleitfähigkeit bei der Reaktionstemperatur ($\sigma \geq 0,005 \text{ S/cm}$).
2. Die Ionenleiter haben eine vernachlässigbar geringe Elektronenleitfähigkeit.

- 15 Für diesen Zweck kommen bei der Natriumherstellung keramische Materialien wie NASICON (Na^+ super ionic conductor) in Betracht, deren Zusammensetzung im Detail in der EP-A 0 559 400 und in „A. D. Robertson, A. R. West, A. G. Ritchie, *Solid State Ionics*, 1997, 104, Seiten 1-11 und dort zitierte Literatur, insbesondere Seite 3, linke Spalte“ angegeben ist. Auch Natriumionen leitende Gläser sowie Zeolithe und Feldspate sind
20 geeignet. Bevorzugt werden Natrium- β “-Aluminiumoxid, Natrium- β -Aluminiumoxid oder Natrium- β/β “-Aluminiumoxid verwendet.

- Bei der Herstellung von Kalium kommt ebenfalls eine Vielzahl von Materialien in Frage. Sowohl die Verwendung von Keramiken als auch die Verwendung von Gläsern ist
25 möglich. Beispielsweise kommen folgende Materialien in Betracht: KBiO_3 (T. N. Nguyen et al., *Chem. Mater.*, 1993, 5, Seiten 1273-1276), Galliumoxid-Titandioxid-Kaliumoxid-Systeme (Seiten Yoshikado et al., *Solid State Ionics*, 1992, 53-56, Seiten 754-762), Aluminiumoxid-Titandioxid-Kaliumoxid-Systeme und KASICON (K^+ super ionic conductor), deren Zusammensetzung im Detail in „M. Lejeune et al., *J. Non-Cryst. Solids*,
30 1982, 51, Seiten 273-276“ beschrieben ist. Bevorzugt werden Kalium- β “-Aluminiumoxid, Kalium- β -Aluminiumoxid oder Kalium- β/β “-Aluminiumoxid verwendet, die ausgehend von Natrium- β “-Aluminiumoxid, Natrium- β -Aluminiumoxid bzw. Natrium- β/β “-Aluminiumoxid durch Kationenaustausch hergestellt werden können.

- 35 Bei der Herstellung von Lithium kommen ebenfalls eine Vielzahl von Materialien in Frage. Insbesondere kommen keramische Materialien oder Gläser in Betracht.

Insbesondere sind zur Herstellung von Lithium nach dem erfindungsgemäßen Verfahren folgende Festelektrolyten geeignet:

1. $\text{Li-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ oder $\text{Li-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, deren Herstellung aus $\text{Na-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ bzw. aus $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ durch Austausch der Natriumionen gegen Lithiumionen möglich ist (O. Schäf, T. Widmer, U. Guth, *Ionics*, 1997, 3, Seiten 277-281).
2. Lithiumanaloga von NASICON-Keramiken, die aus einem $[\text{M}_2(\text{PO}_4)_3]^-$ -Netzwerk bestehen mit $\text{M} = \text{Zr, Ti, Ge, Hf}$. Diese haben die allgemeine Zusammensetzung $\text{Li}_{1-x}\text{M}_{2-x}\text{A}_x(\text{PO}_4)_3$ oder $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{2-x}\text{M}'_x(\text{PO}_4)_3$ mit $\text{M} = \text{Zr, Ti, Ge, Hf}$; $\text{A} = \text{Nb, Ta; In, Sc, Ga, Cr, Al}$ (A. D. Robertson, A.R. West, A. G. Ritchie, *Solid State Ionics*, 1997, 104, Seiten 1-11 und dort zitierte Literatur).
3. LISICON's, die eine $\gamma_{\text{II}}\text{-Li}_3\text{PO}_4$ -Struktur haben und die Zusammensetzung $\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{GeO}_4$ mit $-0,36 < x < +0,87$ oder $\text{Li}_{3+x}\text{Y}_{1-x}\text{X}_x\text{O}_4$ mit $\text{X} = \text{Si, Ge, Ti}$ und $\text{Y} = \text{P, V, Cr}$ aufweisen (A. D. Robertson, A.R. West, A. G. Ritchie, *Solid State Ionics* 1997, 104, Seiten 1-11 und dort zitierte Literatur).
4. Lithiumionenleiter mit Perowskit-Struktur der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Li}_{0,5-3x}\text{La}_{0,5+x}\text{TiO}_3$ bzw. $\text{Li}_{0,5-3x}\text{Ln}_{0,5+x}\text{TiO}_3$ (A. D. Robertson, A.R. West, A. G. Ritchie, *Solid State Ionics*, 1997, 104, Seiten 1-11 und dort zitierte Literatur, EP-A 0 835 951).
5. Sulfidische Gläser (R. Mercier, J. P. Malugani, B. Fahys, G. Robert, *Solid State Ionics*, 1981, 5, Seiten 663-666; US-A 4 465 746; S. Sahami, S. Shea, J. Kennedy, *J. Electrochem. Soc.*, 1985, 132, Seiten 985-986).

Bevorzugt sind jedoch Lithium- β'' -Aluminiumoxid, Lithium- β -Aluminiumoxid und Lithium- β/β'' -Aluminiumoxid, die jeweils ausgehend von Natrium- β'' -Aluminiumoxid, Natrium- β -Aluminiumoxid bzw. Natrium- β/β'' -Aluminiumoxid durch Kationenaustausch hergestellt werden können. Ebenso bevorzugt sind Lithiumanaloga von NASICON-Keramiken.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch eine Elektrolysezelle, wie oben beschrieben, die dadurch gekennzeichnet ist, daß

- (a) das mindestens eine Alkalimetallsalz ein Lithiumsalz oder ein Gemisch aus zwei oder mehreren davon ist und der Festelektrolyt ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Lithium- β -Aluminiumoxid, Lithium- β'' -Aluminiumoxid, Lithium- β/β'' -Aluminiumoxid und Lithiumanaloga von NASICON-Keramiken, oder daß
- (b) das mindestens eine Alkalimetallsalz ein Natriumsalz oder ein Gemisch aus zwei oder mehreren davon ist und der Festelektrolyt ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus

Natrium- β -Aluminiumoxid, Natrium- β'' -Aluminiumoxid, Natrium- β/β'' -Aluminiumoxid und NASICON-Keramiken, oder daß

- (c) das mindestens eine Alkalimetallsalz ein Kaliumsalz oder ein Gemisch aus zwei oder mehreren davon ist und der Festelektrolyt ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Kalium- β -Aluminiumoxid, Kalium- β'' -Aluminiumoxid, Kalium- β/β'' -Aluminiumoxid und Kaliumanaloga von NASICON-Keramiken.

Zweckmäßigerweise hat der Festelektrolyt die Form eines dünnwandigen aber dennoch druckfesten, einseitig geschlossenen Rohres (EP-B 0 424 673), an dessen offenem Ende ein elektrisch isolierender Ring mittels einer heliumdichten, ebenfalls elektrisch isolierenden Glaslotverbindung aufgebracht ist (GB 2 207 545, EP-B 0 482 785). Die Wandstärke des Alkalimetallionen leitenden Festelektrolyten liegt im allgemeinen im Bereich von 0,3 bis 5 mm, bevorzugt im Bereich von 1 bis 3 mm und besonders bevorzugt im Bereich von 1 bis 2 mm.

Die Querschnittsform des einseitig geschlossenen Rohres ist in der bevorzugten Ausführungsform kreisrund. Denkbar sind jedoch auch Querschnittsformen mit vergrößerter Oberfläche, die beispielsweise aus einem Verbund mehrerer kreisrunder Flächen abgeleitet werden können.

Wie bereits oben dargestellt, kommen in der Regel Festelektrolyte zum Einsatz, die bei einem Helium-Lecktest Leckraten von weniger als 10^{-9} (mbar \cdot l)/s aufweisen, also im Rahmen der Nachweisgrenze heliumdicht sind. Die strengen Anforderungen bezüglich der Dichtigkeit ist unbedingt notwendig, da Sauerstoff und/oder Luftfeuchtigkeit in jedem Fall vom Alkalimetall ferngehalten werden müssen. Darüber hinaus ist es erforderlich, daß Alkalimetall und wäßrige Lösung voneinander getrennt werden, da ansonsten ein sicherer Betrieb der Elektrolysezelle bzw. eine sichere Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens aufgrund der stark exothermen Reaktion zwischen Wasser und Feuchtigkeit einerseits und Alkalimetall andererseits nicht gewährleistet werden kann.

Was die Zusammensetzung der mindestens einen ionenleitenden Schicht betrifft, die die mit dem Anodenkompartiment oder/und dem Kathodenkompartiment in Kontakt stehende Oberfläche des Festelektrolyten, wie sie oben beschrieben wurde, aufweist, sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung im allgemeinen sämtliche Verbindungen denkbar, die die Ionen des im erfindungsgemäßen Verfahren herzustellenden Alkalimetalls leiten und gegenüber den Reaktionsbedingungen stabil sind. Der Begriff „Reaktionsbedingungen“ umfaßt hierbei sowohl die physikalischen Bedingungen, wie etwa Elektrolysespannung,

Temperatur oder Druck, als auch die chemischen Bedingungen, wie etwa pH-Wert der Reaktion oder Zusammensetzung des Anolyten bzw. des Katholyten.

In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung eine Elektrolysezelle, wie sie oben beschrieben wurde, die dadurch gekennzeichnet ist, daß die mindestens eine ionenleitende Schicht, die die mit dem Anodenkompartiment in Kontakt stehende Oberfläche des Festelektrolyten aufweist, ein Polymerelektrolyt (für Lithium: z. B. L. Kavan et al., *Chem. Rev.*, 1997, 97, Seiten 3061-3082 und dort zitierte Literatur; für Natrium: z. B. NAFION® (ein Handelsname der Firma DuPont; darunter versteht man Ionenaustauschermembranen aus einem Tetrafluorethylen-Perfluorvinylethercopolymer mit Carbonsäuregruppen, wie dies beschrieben ist in „Ullmanns Enzyklopädie, 1999, Wiley-VCH“)), ein keramischer Elektrolyt (Perowskitstrukturen für Li, Na, K; LISICON oder Lithiumanaloga von NASICON-Keramiken für Li; NASICON für Na; KASICON für K), eine Verbindung, die die Alkalimetallionen des mindestens einen Alkalimetallsalzes der wäßrigen Lösung des Anodenkompartiments interkaliert, oder ein Gemisch aus zwei oder mehreren davon ist.

In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung eine Elektrolysezelle, wie oben beschrieben, die dadurch gekennzeichnet ist, daß die mindestens eine ionenleitende Schicht, die die mit dem Kathodenkompartiment in Kontakt stehende Oberfläche des Festelektrolyten aufweist, ein Alkalimetallsalz, wobei das Alkalimetall gleich dem des Alkalimetallsalzes der wäßrigen Lösung des Anodenkompartiments ist, eine Verbindung, die die Alkalimetallionen des mindestens einen Alkalimetallsalzes der wäßrigen Lösung des Anodenkompartiments interkaliert, oder ein Gemisch aus zwei oder mehreren davon ist.

In einer weiter bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung eine Elektrolysezelle, wie oben beschrieben, die dadurch gekennzeichnet ist, daß

- (a) das mindestens eine Alkalimetallsalz der wäßrigen Lösung des Anodenkompartiments ein Lithiumsalz oder ein Gemisch aus zwei oder mehreren davon ist, und
 - (aa) das Alkalimetallsalz, das die mit dem Kathodenkompartiment in Kontakt stehende Oberfläche des Festelektrolyten aufweist, ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus LiOH, LiNH₂, LiCl, LiBr, LiI, LiOR und einem Gemisch aus zwei oder mehreren davon,
 - (bb) die Verbindung, die Lithiumionen interkaliert, z. B. Graphit, C₆Li, LiCoO₂, LiNiO₂, LiMnO₂ oder ein Gemisch davon ist, oder daß

(b) das mindestens eine Alkalimetallsalz der wäßrigen Lösung des Anodenkompartiments ein Natriumsalz oder ein Gemisch aus zwei oder mehreren davon ist und

(aa) das Alkalimetallsalz, das die mit dem Kathodenkompartiment in Kontakt stehende Oberfläche des Festelektrolyten aufweist, ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus NaOH, NaNH₂, NaCl, NaBr, NaI, NaOR und einem Gemisch aus zwei oder mehreren davon,

(bb) die Verbindung, die Natriumionen interkaliert, Graphit, C₈Na oder ein Gemisch davon ist, oder daß

(c) das mindestens eine Alkalimetallsalz der wäßrigen Lösung des Anodenkompartiments ein Kaliumsalz oder ein Gemisch aus zwei oder mehreren davon ist und

(aa) das Alkalimetallsalz, das die mit dem Kathodenkompartiment in Kontakt stehende Oberfläche des Festelektrolyten aufweist, ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus KOH, KNH₂, KCl, KBr, KI, KOR und einem Gemisch aus zwei oder mehreren davon,

(bb) die Verbindung, die Kaliumionen interkaliert, Graphit, C₈K oder ein Gemisch davon ist,

wobei der Rest R für einen geradkettigen oder verzweigt-kettigen Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen steht.

Die Alkalimetallsalze MOH, MNH₂, MCl, MBr, MI, MOR, wobei M für Li, Na oder K steht, können im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens nach allen denkbaren und geeigneten Verfahren gemäß dem Stand der Technik auf den Fest-elektrolyten aufgebracht werden. In bevorzugten Ausführungsformen werden diese Salze in Form einer Schmelze, einer wäßrigen Lösung oder einer alkoholischen Lösung auf den Festelektrolyten aufgebracht.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß der Teil der Oberfläche des Festelektrolyten, der mit dem Kathodenkompartiment in Kontakt steht, konditioniert wird, wobei das zur Konditionierung verwendete mindestens eine Alkalimetallsalz LiOH, LiNH₂, LiCl, LiBr, LiI, LiOR oder ein Gemisch aus zwei oder mehreren davon oder NaOH, NaNH₂, NaCl, NaBr, NaI, NaOR oder ein Gemisch aus zwei oder mehreren davon oder KOH, KNH₂, KCl, KBr, KI, KOR oder ein Gemisch aus zwei oder mehreren davon als Salzschnmelze oder/und wäßrige Lösung oder/und alkoholische Lösung eingesetzt wird.

Selbstverständlich ist es im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens möglich, die Konditionierung auch in zwei oder mehreren aufeinanderfolgenden Schritten durchzuführen, wobei die mindestens eine chemische Verbindung oder das Gemisch aus

zwei oder mehreren davon in den einzelnen Konditionierungsschritten gleich oder unterschiedlich sein kann.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es möglich, daß entweder diejenige Oberfläche des Festelektrolyten, die mit dem Anodenkompartiment in Kontakt steht, oder diejenige Oberfläche des Festelektrolyten, die mit dem Kathodenkompartiment in Kontakt steht, mindestens eine der genannten ionenleitenden Schichten, wie sie oben beschrieben wurden, aufweist. In einer bevorzugten Ausführungsform weisen jedoch beide Oberflächen mindestens eine der genannten ionenleitenden Schichten auf. Wenn im Rahmen der vorliegenden Anmeldung von den „beiden“ Oberflächen die Rede ist, sind nicht „zwei“ Oberflächen im Sinne der Zahl 2, sondern zwei Arten von Oberflächen gemeint, die sich darin unterscheiden, mit welchem Kompartiment der Elektrolysezelle sie in Kontakt stehen. Vom Begriff der „beiden“ Oberflächen wird also beispielsweise eine Bauart der erfindungsgemäßen Zelle umfaßt, in der beispielsweise zwei Oberflächenabschnitte des Festelektrolyten mit beispielsweise dem Anodenkompartiment in Kontakt stehen und ein Oberflächenabschnitt des Festelektrolyten mit dem Kathodenkompartiment in Kontakt steht.

In Abhängigkeit davon, welches Alkalimetall nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden soll, besteht die Kathode aus unterschiedlichen Materialien.

In einer bevorzugten Ausführungsform besteht die Kathode aus dem Alkalimetall, das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden soll.

Die Umsetzungstemperatur wird im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens so hoch wie möglich gewählt, wobei die Temperaturgrenze im Anodenkompartiment durch die Siedetemperaturen der eingesetzten wäßrigen Lösung des Alkalimetallsalzes beim gewählten Druck bestimmt werden. Im Kathodenkompartiment werden ebenfalls Temperaturen gewählt, die so hoch wie möglich sind. Dabei werden Reaktionsdruck und -temperatur jeweils so gewählt, daß das in der bevorzugten Ausführungsform als Kathode verwendete Alkalimetall flüssig vorliegt.

Bei der Montage der Elektrolysezelle wird das Alkalimetall vorzugsweise in Form eines festen Reservoirs in das Anodenkompartiment eingebracht. Zu Beginn der Elektrolyse wird das Alkalimetall dann aufgeschmolzen. Das Alkalimetall kann aber auch in flüssiger Form zu Beginn der Elektrolyse in den Kathodenraum eingebracht werden.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch eine Elektrolysezelle, wie sie oben beschrieben wurde, die dadurch gekennzeichnet ist, daß

- (a) das mindestens eine Alkalimetallsalz der wäßrigen Lösung des Anodenkompartiments ein Lithiumsalz oder ein Gemisch aus zwei oder mehreren davon ist und die Kathode aus Lithium besteht, oder
- (b) das mindestens eine Alkalimetallsalz der wäßrigen Lösung des Anodenkompartiments ein Natriumsalz oder ein Gemisch aus zwei oder mehreren davon ist und die Kathode aus Natrium besteht, oder
- (c) das mindestens eine Alkalimetallsalz der wäßrigen Lösung des Anodenkompartiments ein Kaliumsalz oder ein Gemisch aus zwei oder mehreren davon ist und die Kathode aus Kalium besteht.

In einer weiter bevorzugten Ausführungsform umfaßt das Kathodenkompartiment mindestens eine Kathode, die durch einen Flüssigelektrolyten von dem Festelektrolyten separiert wird.

Als Kathodenmaterial können in der erfindungsgemäßen Zelle im wesentlichen alle geeigneten Materialien dienen. Beispiele hierfür sind unter anderem etwa Stahl, Reinnickel mit beispielsweise der DIN-Werkstoffnummer 2.4066 oder Elektrodengraphit. In einer bevorzugten Ausgestaltungsform der erfindungsgemäßen Zelle ist die Kathode aus Stahl gefertigt.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch eine Elektrolysezelle, wie sie oben beschrieben wurde, die dadurch gekennzeichnet ist, daß die Kathode eine Stahlkathode ist und von dem Festelektrolyten durch einen Flüssigelektrolyten separiert wird.

Geeignete Stähle sind unter anderem etwa Edelstahl, austenitischer Stahl oder unlegierter Stahl. Als bevorzugte austenitische Stähle sind unter anderem die Stähle mit den DIN-Werkstoffnummern 1.4541 oder 1.4571 zu nennen, als bevorzugte unlegierte Stähle die Stähle mit den DIN-Werkstoffnummern 1.0305 oder 1.0346. In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Elektrolysezelle werden unlegierte Stähle eingesetzt.

In einer weiter bevorzugten Ausführungsform ist die Kathode als Stab ausgebildet, der in den als Rohr ausgebildeten Festelektrolyten eingebaut ist. Vorzugsweise wird der Stab in der Weise eingebaut, daß zwischen dem Festelektrolyten und dem Stab ein Spalt mit einer Spaltweite im Bereich von 1 bis 6 mm entsteht.

Die Kathode kann in der erfindungsgemäßen Zelle selbstverständlich auch alle anderen geeigneten Geometrien aufweisen. Beispielsweise kann sie als Rohr, als Drahtnetz oder als Streckmetall ausgebildet sein.

- 5 An der festen Kathode entsteht im erfindungsgemäßen Verfahren das Alkalimetall. Dieses steigt an der gemäß der bevorzugten Ausführungsform als Stab ausgebildeten Kathode in dem Flüssigelektrolyten auf und kann als reine metallische Phase abgezogen werden.

- 10 Der Flüssigelektrolyt wird zweckmäßigerweise so gewählt, daß er gegenüber Alkalimetall stabil ist. Bevorzugt wird ein Flüssigelektrolyt eingesetzt, der sich bei der Elektrolysereaktion nicht verbraucht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird als Flüssigelektrolyt eine Elektrolytschmelze eingesetzt.

- 15 In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung daher eine Elektrolysezelle, wie sie oben beschrieben wurde, die dadurch gekennzeichnet ist, daß der Flüssigelektrolyt eine Elektrolytschmelze ist.

- 20 Je nachdem, welches Alkalimetall unter Verwendung der erfindungsgemäßen Elektrolysezelle hergestellt wird, werden zweckmäßigerweise unterschiedliche Elektrolytschmelzen als Flüssigelektrolyt eingesetzt. Bevorzugt werden in den erfindungsgemäßen Elektrolysezellen bei der Herstellung von Lithium eine LiOH-Schmelze, bei der Herstellung von Natrium NaOH-Schmelzen, NaNH_2 -Schmelzen oder Gemische davon, bei der Herstellung von Kalium KOH-Schmelzen, KNH_2 -Schmelzen oder Gemische davon eingesetzt.

- 25 Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung eine Elektrolysezelle, wie sie oben beschrieben wurde, die dadurch gekennzeichnet ist, daß

- (a) das mindestens eine Alkalimetallsalz der wäßrigen Lösung des Anodenkompartiments ein Lithiumsalz oder ein Gemisch aus zwei oder mehreren davon ist und die Elektrolytschmelze eine LiOH-Schmelze ist, oder daß
- 30 (b) das mindestens eine Alkalimetallsalz der wäßrigen Lösung des Anodenkompartiments ein Natriumsalz oder ein Gemisch aus zwei oder mehreren davon ist und die Elektrolytschmelze ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einer NaOH-Schmelze, einer NaNH_2 -Schmelze und einem Gemisch davon, oder daß
- 35 (c) das mindestens eine Alkalimetallsalz der wäßrigen Lösung des Anodenkompartiments ein Kaliumsalz oder ein Gemisch aus zwei oder mehreren davon ist und die Elektrolytschmelze ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einer KOH-Schmelze, einer KNH_2 -Schmelze und einem Gemisch davon.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden diese Schmelzen oder deren Gemische in wasserfreier Form eingesetzt. In einer weiter besonders bevorzugten Ausführungsform werden als Elektrolytschmelzen Gemische und besonders bevorzugt
5 wasserfreie Gemische eingesetzt. Darunter sind eutektische Gemische bevorzugt.

Selbstverständlich ist es denkbar, den Flüssigelektrolyten mit einem oder mehreren geeigneten Zusätzen zu versetzen. Als Beispiele sind unter anderem
10 schmelzpunktniedrigende Zusätze zu nennen. Prinzipiell sind sämtliche schmelzpunktniedrigenden Zusätze geeignet, die den erfindungsgemäßen Einsatz der Elektrolysezelle und das erfindungsgemäße Verfahren nicht stören. Bevorzugt werden schmelzpunktniedrigende Zusätze, die bei der Herstellung von Lithium ausgewählt werden aus der Gruppe, bestehend aus LiI, LiBr, Li₂CO₃ und einem Gemisch aus zwei oder mehreren davon, bei der Herstellung von Natrium ausgewählt werden aus der Gruppe, bestehend aus
15 NaI, NaBr, Na₂CO₃ und einem Gemisch aus zwei oder mehreren davon und bei der Herstellung von Kalium ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus KI, KBr, K₂CO₃ und einem Gemisch aus zwei oder mehreren davon.

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung auch ein elektrochemisches Verfahren, wie es oben
20 beschrieben wurde, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die wäßrige Lösung des mindestens einen Alkalimetallsalzes aus Alkalimetallabfällen gewonnen wird.

Beispielsweise fallen bei lithiumorganischen Reaktionen in nennenswerter Menge Lithiumhalogenide in Form von wäßrigen Lösungen an. Aus Lithiumionen-Batterien
25 können ebenfalls wäßrige Lösungen verschiedener Lithiumsalze wie beispielsweise Lithiumhalogenide, Lithiumsulfat, Lithiumsulfonate oder Lithiumsalze organischer Säuren wiedergewonnen, beispielsweise herausgelöst, werden. Eine weitere Möglichkeit der Wiedergewinnung von derartigen Lithiumsalz-Lösungen bietet der saure Aufschluß der in Batterien verwendeten Elektrolyten und Elektroden mit beispielsweise Salzsäure oder
30 Schwefelsäure. Die Lithiumabfälle werden in einer bevorzugten Ausführungsform z. B. mittels Salzsäure in eine wäßrige Lithiumchloridlösung überführt.

Patentansprüche

5

1. Elektrolysezelle, umfassend ein Anodenkompartiment, das eine wäßrige Lösung mindestens eines Alkalimetallsalzes umfaßt, ein Kathodenkompartiment und einen Festelektrolyten, durch den das Anodenkompartiment und das Kathodenkompartiment voneinander separiert werden, dadurch gekennzeichnet, daß der Teil der Oberfläche des Festelektrolyten, der mit dem Anodenkompartiment oder/und der Teil der Oberfläche des Festelektrolyten, der mit dem Kathodenkompartiment in Kontakt steht, mindestens eine weitere ionenleitende Schicht aufweist.
2. Elektrolysezelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
 - (a) das mindestens ein Alkalimetallsalz ein Lithiumsalz oder ein Gemisch aus zwei oder mehreren davon ist und der Festelektrolyt ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Lithium- β -Aluminiumoxid, Lithium- β'' -Aluminiumoxid, Lithium- β/β'' -Aluminiumoxid, Lithiumanaloga von NASICON-Keramiken, LISICON's und Li-Ionenleiter mit Perowski-Struktur, oder daß
 - (b) das mindestens eine Alkalimetallsalz ein Natriumsalz oder ein Gemisch aus zwei oder mehreren davon ist und der Festelektrolyt ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Natrium- β -Aluminiumoxid, Natrium- β'' -Aluminiumoxid, Natrium- β/β'' -Aluminiumoxid und NASICON-Keramiken, oder daß
 - (c) das mindestens eine Alkalimetallsalz ein Kaliumsalz oder ein Gemisch aus zwei oder mehreren davon ist und der Festelektrolyt ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Kalium- β -Aluminiumoxid, Kalium- β'' -Aluminiumoxid, Kalium- β/β'' -Aluminiumoxid und Kaliumanaloga von NASICON-Keramiken.
3. Elektrolysezelle nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens eine ionenleitende Schicht, die die mit dem Anodenkompartiment in Kontakt stehende Oberfläche des Festelektrolyten aufweist, ein Polymerelektrolyt, ein keramischer Elektrolyt, eine Verbindung, die die Alkalimetallionen des mindestens einen Alkalimetallsalzes nach Anspruch 1 interkaliert, oder ein Gemisch aus zwei oder mehreren davon ist.
4. Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens eine ionenleitende Schicht, die die mit dem Kathodenkompartiment in Kontakt stehende Oberfläche des Festelektrolyten aufweist, ein Alkalimetallsalz, wobei

das Alkalimetall gleich dem des Alkalimetallsalzes nach Anspruch 1 ist, eine Verbindung, die die Alkalimetallionen des mindestens einen Alkalimetallsalzes nach Anspruch 1 interkaliert, oder ein Gemisch aus zwei oder mehreren davon ist.

5 5. Elektrolysezelle nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß

(a) das mindestens eine Alkalimetallsalz nach Anspruch 1 ein Lithiumsalz oder ein Gemisch aus zwei oder mehreren davon ist, und

10 (aa) das Alkalimetallsalz, das die mit dem Kathodenkompartiment in Kontakt stehende Oberfläche des Festelektrolyten aufweist, ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus LiOH, LiNH₂, LiCl, LiBr, LiI, LiOR und einem Gemisch aus zwei oder mehreren davon,

(bb) die Verbindung, die Lithiumionen interkaliert, Graphit, C₆Li oder ein Gemisch davon ist, oder daß

15 (b) das mindestens eine Alkalimetallsalz nach Anspruch 1 ein Natriumsalz oder ein Gemisch aus zwei oder mehreren davon ist, und

(aa) das Alkalimetallsalz, das die mit dem Kathodenkompartiment in Kontakt stehende Oberfläche des Festelektrolyten aufweist, ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus NaOH, NaNH₂, NaCl, NaBr, NaI, NaOR und einem Gemisch aus zwei oder mehreren davon,

20 (bb) die Verbindung, die Natriumionen interkaliert, Graphit, C₈Na oder ein Gemisch davon ist, oder daß

(c) das mindestens eine Alkalimetallsalz nach Anspruch 1 ein Kaliumsalz oder ein Gemisch aus zwei oder mehreren davon ist und

25 (aa) das Alkalimetallsalz, das die mit dem Kathodenkompartiment in Kontakt stehende Oberfläche des Festelektrolyten aufweist, ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus KOH, KNH₂, KCl, KBr, KI, KOR und einem Gemisch aus zwei oder mehreren davon,

(bb) die Verbindung, die Kaliumionen interkaliert, Graphit, C₈K oder ein Gemisch davon ist,

30 wobei der Rest R für einen geradkettigen oder verzweigt-kettigen Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen steht.

6. Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß

35 (a) das mindestens eine Alkalimetallsalz nach Anspruch 1 ein Lithiumsalz oder ein Gemisch aus zwei oder mehreren davon ist und die Kathode aus Lithium besteht, oder daß

(b) das mindestens eine Alkalimetallsalz nach Anspruch 1 ein Natriumsalz oder ein Gemisch aus zwei oder mehreren davon ist und die Kathode aus Natrium besteht, oder daß

(c) das mindestens eine Alkalimetallsalz nach Anspruch 1 ein Kaliumsalz oder ein Gemisch aus zwei oder mehreren davon ist und die Kathode aus Kalium besteht.

7. Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathode eine Stahlkathode ist und von dem Festelektrolyten durch einen Flüssigelektrolyten, vorzugsweise eine Elektrolytschmelze, separiert wird.

8. Elektrolysezelle nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß

(a) das mindestens eine Alkalimetallsalz nach Anspruch 1 ein Lithiumsalz oder ein Gemisch aus zwei oder mehreren davon ist und die Elektrolytschmelze eine LiOH-Schmelze ist, oder daß

(b) das mindestens eine Alkalimetallsalz nach Anspruch 1 ein Natriumsalz oder ein Gemisch aus zwei oder mehreren davon ist und die Elektrolytschmelze ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus einer NaOH-Schmelze, einer NaNH₂-Schmelze und einem Gemisch davon, oder daß

(c) das mindestens eine Alkalimetallsalz nach Anspruch 1 ein Kaliumsalz oder ein Gemisch aus zwei oder mehreren davon ist und die Elektrolytschmelze ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus einer KOH-Schmelze, einer KNH₂-Schmelze und einem Gemisch davon.

9. Verfahren zur Herstellung eines Alkalimetalls aus einer wäßrigen Lösung, umfassend mindestens ein Salz dieses Alkalimetalls, unter Verwendung einer Elektrolysezelle gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung des mindestens einen Alkalimetallsalzes aus Alkalimetallabfällen gewonnen wird.

11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß eine wäßrige Lösung eines Lithiumsalzes aus Lithiumabfällen gewonnen wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/08278

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C25C3/02 C25C7/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C25C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 32 03 515 A (MAX PLANCK GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN E.V.) 4 August 1983 (1983-08-04) page 1 -page 3; claims 1,7-10 page 7, line 28 -page 9, line 9	1
A	EP 0 835 951 A (NGK SPARK PLUG CO.,LTD) 15 April 1998 (1998-04-15) column 19 -column 26; claims 1-33	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 December 2000

Date of mailing of the international search report

20/12/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Groseiller, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/08278

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3203515	A	04-08-1983	NONE	
EP 835951	A	15-04-1998	JP 10102270 A	21-04-1998
			JP 10102271 A	21-04-1998
			JP 10102272 A	21-04-1998
			US 5951843 A	14-09-1999

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08278

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C25C3/02 C25C7/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C25C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 32 03 515 A (MAX PLANCK GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN E.V.) 4. August 1983 (1983-08-04) Seite 1 -Seite 3; Ansprüche 1,7-10 Seite 7, Zeile 28 -Seite 9, Zeile 9	1
A	EP 0 835 951 A (NGK SPARK PLUG CO.,LTD) 15. April 1998 (1998-04-15) Spalte 19 -Spalte 26; Ansprüche 1-33	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Dezember 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

20/12/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Groseiller, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/08278

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 3203515	A	04-08-1983	KEINE		
EP 835951	A	15-04-1998	JP	10102270 A	21-04-1998
			JP	10102271 A	21-04-1998
			JP	10102272 A	21-04-1998
			US	5951843 A	14-09-1999